

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-056165

(43)Date of publication of application : 24.04.1980

(51)Int.Cl.

C09D 5/08

(21)Application number : 53-127799

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1978

(72)Inventor : SUZUKI YOSHITAKA
SUGIYAMA YUTAKA
MIYAMOTO YUZO

(54) CHIPPING-RESISTANT ANTI CORROSIVE INTERCOATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: An intercoating composition usable for coating metallic bases, e.g. automobiles, having improved resistance to chipping and anticorrosion, comprising a film-forming resin solid consisting mainly of an acid resin, talc powder, and an anti-corrosive pigment, e.g. metal chromate, as essential constituents.

CONSTITUTION: A chipping-resistant intercoating composition comprising (A) 100 parts by wt. of a film-forming resin solid consisting mainly of an acid resin having an acid value of 10W50, (B) 20W50 parts by wt. of talc powder, (C) 10W50 parts by wt. of one or more types of anti-corrosive pigments selected from metal chromates, phosphates, molybdates, and tungstates. The composition is used as an coating material after the electrodeposition priming of metal bases.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—56165

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 5/08

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 耐チップング性防食中塗塗料組成物

1号関西ペイント株式会社東京工場内

⑮ 特 願 昭53—127799

⑯ 発 明 者 宮本祐三

⑰ 出 願 昭53(1978)10月19日

東京都大田区南六郷3丁目12番

⑰ 発 明 者 鈴木吉隆

1号関西ペイント株式会社東京工場内

東京都大田区南六郷3丁目12番
1号関西ペイント株式会社東京工場内

⑰ 出 願 人 関西ペイント株式会社
尼崎市神崎365番地

⑰ 発 明 者 梶山豊

⑱ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外3名

東京都大田区南六郷3丁目12番

明 細 書

1. [発明の名称]

耐チップング性防食中塗塗料組成物

2. [特許請求の範囲]

(a) 酸価が10～50の酸性樹脂を主体とする
環形成性樹脂固形分 100重量部、

(b) タルク粉 20～50重量部、並びに

(c) 金属のクロム酸塩、銅酸塩、モリブデン酸
塩及びタングステン酸塩から選ばれた防錆性
顔料の少なくとも1種 10～50重量部

を必須成分として含有することを特徴とする耐チ
ップング性防食中塗塗料組成物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は新規な耐チップング性防食中塗塗料組
成物に関する。さらに詳しくは、金属基体上に電
解プライマーを施した後、敷付する中塗塗料とし
て有用な、酸性樹脂を主成分とし、無機顔料

顔料のタルク粉及び防錆性顔料を含有する耐チ
ップング性防食中塗塗料組成物に関する。

自動車産業分野では塗装の耐久性の問題、特に
衝撃剝離による塗膜の耐食性低下ならびに金属基
体の腐食の進行の問題が重視されつつある。特に、
欧米の寒冷地域等では冬季自動車道路の路面凍結
を防止するために比較的粗粒に粉砕した岩塩を多
量に混入した砂利を敷くことが多く、この種の道
路を走行する自動車はその外面部において車輪で
跳ね上げられ岩塩粒子や小石が塗膜面に衝突し、
その衝撃により塗膜が局部的に車体上から全部剝
離する衝撃剝離現象、いわゆる“チップング”を
起すことが屡々ある。この現象により、車体外面
の被衝撃部の金属面が露出し、すみやかに腐蝕す
ると共に腐食が進行する。通常、チップングによ
る塗膜の剝離は車体底部および足まわり部に多く
発生し約半年～1年で局部的腐食がかなり顕著に

なることが知られている。

このチップングならびにこれに起因する腐食の進行を防止するため、従来から車体の外部金属基体表面の化成処理ならびに電着プライマー、中塗塗料および/又は上塗塗料について各種の検討が加えられた。例えば、化成処理において、結晶形の異なる磷酸鉄系皮膜および磷酸亜鉛系皮膜の使用が検討されたが、かかる化成処理によつては被衝撃部における塗膜の付着性を十分に改善することは困難である。また、電着プライマーおよび上塗塗料についても該塗料に含有されている樹脂および/または顔料について種々検討されてきたが、チップングに耐え得る十分な付着性改善効果を有するものは今までに見出すに至っていない。

そこで中塗塗料について、そのペヒクル樹脂および/または顔料組成について広範な改質検討が行なわれ、既に例えば、(1)特開昭51-13834

-3-

的に剝離を起させるようにし、かくして電着プライマー塗膜の損傷を阻止し、この無キズの電着プライマー塗膜が防錆機能を確実に維持することをねらつたものである。ところが、車体の外面に加わす衝撃力は一定でなく、かなり大きい場合もあつて、上記(1)および(2)で提案された従来技術の方法では中塗塗膜層内のズリによる緩和・分散能力以上の衝撃力が加えられた場合には、その衝撃力を中塗塗膜層のところで阻止しきれず被衝撃部が電着プライマーを含むすべての塗膜に及び塗膜全体が金属基体面より剝離し、その結果その部位はすみやかに発錆し腐食が進行するという欠点がある。

一方近時、自動車の外装塗装の上塗塗装としてメタリック塗装を加ふことが多くなつてゐるが、このメタリックカラー塗装は、従来のソリッドカラー塗装に比較して、中塗塗膜面への光線透過性

-5-

特開昭55-56165(2)

号公報には粒径平均が2μ以下である超微粒子樹脂母を中塗塗料組成物中の全固形分に対して75～10重量%含有させることを特徴とする中塗塗料組成物が提案されており、さらに(2)特開昭51-38322号公報には、樹脂固形分100重量部に対し、平均粒径が10～20ミクロンのタルク粉20～50重量部を含有する中塗塗料(第一次中塗塗料)を塗装し、ついでタルク粉を含有しない通常の中塗塗料(第二次中塗塗料)を塗り重ねることにより耐チップング性の改良された塗膜を形成する方法が開示されている。

上記(1)および(2)はいずれも中塗塗料組成物中に無機箔状顔料である絹雲母またはタルク粉を含有せしめ、それによつて該無機箔状顔料による中塗塗膜層内のズリによる衝撃力の緩和および/または分散を達成し、或いは中塗塗膜層内または電着プライマー塗面と中塗塗膜との境界面でのみ局部

-4-

が大きいため、中塗塗料でも上塗塗料と同等の光線透過安定性が求められるようになつてゐるのが実情である。

さらに、上塗塗料にメタリックカラーまたはソリッドカラーのいずれを塗装する場合にあつても、上塗塗装の鮮映性の向上を計るべく、中塗塗料の塗り重ねによつて中塗塗膜厚の保持と上塗塗料の塗装時における吸い込みを防止することも検討されている。

このように耐久性(光線透過安定性)および上塗塗装の鮮映性を改善するため、上記(2)に述べた方法では、タルク粉を含有する第一次中塗塗料を塗装した後、さらに該第一次中塗塗料と組成の異なつたタルク粉を含有しない第二次中塗塗料を塗り重ね、乾燥せしめた後、上塗塗装することが有効であることが提案されている。

しかしこの方法によつても、衝撃による塗膜の

-6-

キズ^{キズ}の程度が著しく、金属基体の露出が多い場合には、その箇所からの発錆および腐食の進行が早く、塗装の劣化促進ならびに塗装外観を損なう等の欠点がある。

そこで、本発明者らは、上述の問題点を改善するため、通常の化成処理、電着プライマー、中塗塗料および上塗塗料からなる自動車塗装系によつて得られる塗膜性能および仕上り外観と少なくとも同等で、しかもチッピングにより金属基体が部分的に露出して発錆、腐食の進行を防止することのできる耐チッピング性及び防食性に優れた中塗塗料組成物を提供することを目的として鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明によれば、

(a) 酸価が10～50の酸性樹脂を主体とする
塗形成性樹脂固形分 100重量部、

(b) タルク粉 20～50重量部、並びに

-7-

樹脂、マレイン酸、フマル酸等の酸により変性した樹脂（例：マレイン酸又はフマル酸で変性したタマロン樹脂又は石油樹脂など）、フタル酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸によりハーフエステル化した樹脂（例：フタル酸又はトリメリット酸とエポキシ樹脂とのハーフエステルなど）等がけられる。これら樹脂はそれぞれ単独で用いることができ、或いは2種又はそれ以上組合せて使用してもよい。

これらの酸性樹脂の分子量は特に制限されるものではなく、使用する塗料用溶剤に可溶又は微分散可能であればどのような分子量のものでもかまわないが、一般的に言つて、例えば、ポリエステル系樹脂の場合には平均分子量が約5000以下のもの、アクリル系樹脂の場合には平均分子量が約10,000以下のもの、エポキシ樹脂の場合には平均分子量が約10,000以下のものが好適で

特開昭55-56165(3)

(c) 金属のクロム酸塩、磷酸塩、モリブデン酸

塩及びタングステン酸塩から選ばれる防錆性

顔料の少なくとも1種 10～50重量部

を必須成分として含有することを特徴とする耐チッピング性防食中塗塗料組成物が提供される。

本発明の塗料組成物においてベヒクル樹脂の主体をなす酸性樹脂とは、分子中に平均して少なくとも1個の酸性官能基例えばカルボキシル基、スルホン基、リン酸モノエステル残基、リン酸ジエステル残基等、殊にカルボキシル基を有する、塗料用溶剤に可溶乃至分散可能な熱可塑性又は熱硬化性の樹脂をいい、その酸価は10～50の間、好適には15～35の間、一層好適には15～25の間にあることが有利である。

かかる酸性樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有アルキド樹脂、カルボキシル末端ポリエステル系樹脂、カルボキシル基含有アクリル系

-8-

ある。

また、上記酸性樹脂は、最終塗料組成物の貯蔵安定性を改善する目的で、必要に応じて、アンモニアや有機アミン（例えばメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなど）等で部分的に中和することも可能であり、その際の中和の程度は該酸性樹脂中に存在する酸性官能基1当量当たり0.8当量以下、さらに好ましくは0.5当量以下とするのが望ましい。

上記酸性樹脂はそれ自体塗膜形成性を有する場合に、そのまま使用することができ、或いは該酸性樹脂は他の樹脂例えば通常のオイルフリー・アルキド樹脂、相溶性アルキド樹脂、エポキシ樹脂等とブレンドすることができ、さらにまた、例えばメラミン樹脂、尿素樹脂、プロクティンシアネート等の架橋用樹脂と併用してもよい。かかる他の樹脂、架橋用樹脂を併用する場合、上記酸性

-10-

-9-

樹脂は、全樹脂形成性樹脂固形分の少なくとも60重量%、好ましくは75重量%以上を占めることが望ましい。

他方、上記酸性樹脂と共に使用されるタルク粉としては、硫酸塩を主成分とする無機体質顔料で、扁平状乃至鱗片状（またはフレーク状）の外形を有するものが用いられ、その粒度は臨界的ではないが、一般に平均粒径が約20ミクロン以下、好ましくは5〜20ミクロン、一層好ましくは10〜15ミクロンの範囲内にあるものが有利に使用される。

該タルク粉は前記酸性樹脂を主体とする樹脂形成性樹脂固形分100重量部に対して、20〜50重量部、好ましくは25〜45重量部、さらに好ましくは30〜40重量部の割合で、本発明の塗料組成物に含ませることができる。タルク粉の量が20重量部よりも少ないと、本発明の中

-11-

および第IV族の金属、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、鉛、アルミニウム等が挙げられる。しかして、本発明において好適に用いうる防錆性顔料としては例えば、クロム酸カリウム、クロム酸ストロンチウム、クロム酸バリウム、クロム酸亜鉛、クロム酸鉛、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム；モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム；タングステン酸カルシウム、タングステン酸バリウム、等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用するができ、或いは2種又はそれ以上組合せて用いてもよい。

上記防錆性顔料は、前記酸性樹脂を主体とする樹脂形成性樹脂固形分100重量部に対して、10〜50重量部、好ましくは15〜45重量部、さらに好ましくは20〜40重量部の割合で存在

-13-

特開昭55-53165(4)

塗料組成物を用いた被塗物に腐蝕が加えられたとき被塗物部において第一次中塗塗料の塗膜の内層または電着プライマーと第一次中塗塗料の塗膜との境界面での局部的剥離を形成せしめることが困難となり、被塗物部は金属基体、電着プライマー塗膜間で割れ易くなり、耐チッピング性に優れた塗膜を与えることができず、反対に、タルク粉が50重量部を超えると、第一次中塗塗料の塗膜の内層剥離または電着プライマー・第一次中塗塗料境界面での剥離が被塗物部の局限されず、必要以上に拡大して外観を損なう傾向があり好ましくない。

さらに、本発明の中塗塗料組成物には、金属のクロム酸塩、硫酸塩、モリブデン酸塩及びタングステン酸塩から選ばれた特定の防錆性顔料が含ませられる。これら塩を形成するのに用いられる金属としては、周期律表の第I族、第II族、第III族

-12-

せしめることができる。該防錆性顔料の含量が10重量部より少ないときには充分な防錆、腐食の防止効果が得られず、一方50重量部よりも多いと、塗料の貯蔵安定性および/又は塗膜の耐水性が低下する傾向があり、好ましくない。該防錆性顔料は微粉末の形で用いられ、その粒度は一般に平均粒径で約5μ以下のものが好ましい。

本発明の中塗塗料組成物には、さらに必要に応じて、中塗塗料組成物において通常使用される他の添加物、例えば着色用顔料（例：酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、オキサイドエローなど）；体質顔料（例：クレー、炭酸カルシウム、ペリタなど）；ハジキ防止剤；レベリング向上剤；顔料分散剤；乾燥止め剤などを配合してもよい。該着色用顔料は一般に、前記酸性樹脂を主体とする樹脂形成性樹脂固形分100重量部に対して40重量部まで、好ましくは30重量部までの量

-14-

で加えることができる。

本発明の中塗塗料組成物はそれ自体公知の方法によつて調製することができ、例えば、前記した各成分を、有機溶剤と共に、スチールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミル、羽根付高速攪拌機などの如き混合分散機に仕込み、均一に混合分散させることにより調製することができる。

その添用うる有機溶剤としては、例えば、キシレン、ソルベントナフサなどの炭化水素類；メチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸とエチレングリコールモノエチルエーテルとのエステル、酢酸3-メトキシブチルなどのエステル類、等通常塗料組成物に用いられるものが挙げられる。これら溶剤は一般に塗料組成物の30～40%を占めるように用いることができる。

-15-

ド系のアミラック、関西ペイント株式会社製）を塗装して仕上げる。いわゆる4コート3ベークまたは4コート4ベーク方式によつて行なうことができる。かくして形成された総合塗膜は外部から衝撃が加えられた場合、被衝撃部において塗装系中の本発明に従う第一次中塗塗料組成物から形成された塗膜の内層または電着プライマーと第一次中塗塗料の塗膜との境界面で、該第一次中塗塗料、第二次中塗塗料および上塗塗料の重なつた塗膜の局部的な剝離が生じ得るが、しかし電着プライマーの塗膜は損傷されることなく残存するとともに、特に、該第一次中塗塗料の塗膜層内のズリによる緩衝・分散能力以上の衝撃力が加えられ、被衝撃部の塗膜が金属基体より剝離して、その金属基体の素地が露出した場合にも、本発明の中塗塗料を用いた場合には、前記の高硬質樹脂性樹脂を主成分とする、第一次中塗塗料からそこに含まれる防錆

-17-

特開昭55-56165(5)

かくして得られる本発明の中塗塗料組成物は耐チッピング性のある防食塗料組成物として、主として自動車の車体の塗装に使用することができる。

本発明の中塗塗料組成物を用いての自動車々体の塗装はそれ自体公知の方法に従つて行なうことができる。例えば、自動車の塗装は、化成処理（例えば磷酸亜鉛系処理、日本パーカライジング株式会社製、ガンデライト37）ならびに電着プライマー（例えばエポキシ系ポリアミノ樹脂電着塗料、関西ペイント株式会社製、エレクトロン9000）を施した金属基体面に、第一次中塗塗料として本発明の耐チッピング性防食中塗塗料組成物を塗装し、更にその上にタルク粉および防錆顔料を含有しない通常の中塗塗料（例えばアミノアルキド系のアミラックシーラー、関西ペイント株式会社製）を第二次中塗塗料として塗り重ね、所定の条件で乾燥せしめた後、上塗塗料（例えばアミノアルキ

-16-

性顔料が溶出し、その酸素酸塩により素地金属がすみやかに不活性化され、露出した金属基体の発錆、腐食の進行を防止することができるという優れた特徴を有する。

また、本発明の中塗塗料を第一次中塗塗料として用いた電着プライマー／中塗塗料／上塗塗料（ソリッドカラー）の塗装系は、該中塗塗料への着色顔料配合の有無に拘らず、固体粒状物の衝突による衝撃のほとんどない通常の使用環境、例えば舗装道路を走行する自動車の外板塗装の場合等でも、総合塗膜の金属基体面に対する付着性ならびに物理的強度の点で従来の塗装系（例えば電着プライマー／通常の第二次）中塗塗料／上塗塗料）のそれと同等乃至それ以上であるが、近時、(1)メタリック塗装が増え、メタリックカラーは従来のソリッドカラーに比べて中塗塗膜面への光線透過性が大きいため中塗塗料でも上塗塗料と同等の光

-18-

耐透過性を必要とすること。(ii)上塗鮮映性の向上を計ること。の性能を満足させることが要求されているが、本発明の中塗塗料を第一次中塗塗料として塗付し、さらにその上に通常の中塗塗料を第二次中塗塗料として塗り重ね、ついで上塗塗料を施す4コート4ベーク方式または4コート3ベーク方式の塗装系が最適であることが判明した。

本発明の第一次中塗塗料の塗装はそれ自体公知の方法に従って行なうことができ、例えば通常のエアスプレー、静電エアスプレー、エアレススプレー等が適用され、またその好ましい乾燥膜厚の範囲は、約15ミクロン以上、約60ミクロン以下である。乾燥膜厚が15ミクロンより薄い場合には、被衝撃部における衝撃破断力の緩和、分散機能が小さく、第一次中塗塗膜の内層剝離の形成、電着プライマーと第一次中塗塗料との塗膜境界面での剝離の形成、または金属基体面が露出した場

-19-

仕上げることににより、塗膜表面に粒状物の衝突による衝撃が加えられた時、衝撃力を緩和、分散し、局部的層内剝離または電着プライマーと上記第一次中塗塗料との境界面に局部的剝離を形成させて、電着プライマーに損傷を与えないか、あるいは緩和分散能力を超える衝撃力により、被衝撃部が素地より剝離し、金属基体が露出した場合でも、第一次中塗塗料に含まれる防錆顔料から溶出する緩衝酸塩により金属基体を速かに不活性化して、発錆、腐食の進行を防止するという優れた効果がある。次に実施例及び比較例をあげて本発明をさらに説明する。なお、下記の例、実施例及び比較例中「部」は「重量部」である。

例 1.

通常のアルキド樹脂製造装置において、反応釜中に無水フタル酸63.2部、アジピン酸15.4部、ネオペンチルグリコール44.4部、トリメチロ-

-21-

特開昭55-56165(6)

台の発錆、腐食の進行防止には不充分である。一万乾燥膜厚が60ミクロンを超えると上記の塗膜破断は殆んどなくなるが、総合塗膜の耐屈曲性が低下するので好ましくない。

本発明の中塗塗料の塗膜の硬化乾燥に必要な焼付条件は臨界的ではないが、一般に約110~170℃で15~30分間が適当であるが、これに拘束されるものではなく、配合される樹脂の種類や性質等に応じて広い範囲から適宜選択することができ、上記の条件に限定するものではない。

かくして、本発明の中塗塗料組成物によれば、チップング現象が発生する環境において、化成処理および電着プライマーを塗装した金属基体に上述の防錆性顔料、タルク粉を適量配合した酸性樹脂を主成分とする本発明の塗料組成物を第一次中塗塗料として塗り、ついで通常の第二次中塗塗料を塗り重ね、これを乾燥せしめた後上塗塗料で

-20-

ルプロパン14.4部および微量の消泡剤を仕込み、加熱を開始する。原料が溶解して攪拌を開始し、生成する縮合水を精留塔を兼ねた水分離器により反応容器外に除去しつつ、100℃より230℃まで3時間かけて均一速度で昇温する。ついで、230℃に2時間恒温を保ち攪拌をつづける。その後約60部のキシロールを反応容器中に加え、230℃でキシロールの逆流下に反応をすすめ、キシロールと共に沸してでくる縮合水を水分離器により系外に除去しつつ酸価2.6に達したら反応を終了し冷却する。冷却後キシロール52.5部、イソブタノール25.3部を加え「ワニスA」を製造した。

このワニスA中の樹脂の酸価は2.5で、固形分は60%であった。

例 2.

上記例1と同様に、反応容器中に無水フタ

-22-

ル酸454部、ネオペンテルグリコール72部、トリメチロールプロパン372部、トール油脂肪酸382部および微量の消泡剤を仕込み、酸価5となるまで反応を進める。その後180℃まで冷却し、無水トリメリット酸25部を加え、1時間180℃で撹拌をつづける。そこで反応を終了し、冷却後キシロール512部、イソブタノール245部を加え「ワニスB」を製造した。このワニスB中の樹脂の酸価は17で、固形分は60%であった。

例 3.

橋下槽を備えた通常のアクリル樹脂製造装置において、反応容器中にイソブタノール30部、キシロール30部を加え、撹拌しながら105℃まで昇温する。ついで反応容器にスチレン35部、イソブチルメタクリレート21部、 α -ブチルアクリレート22部、2-ヒドロキシエチルメタク

-23-

で3時間保つ。そこで反応を終り、冷却後イソブタノール37部を加えて「ワニスD」を製造した。ワニスD中の樹脂の酸価は38で、固形分は50%であった。

例 5.

前記例3と同様にして、スチレン35部、 α -ブチルメタクリレート26.9部、 α -ブチルアクリレート22部、2-ヒドロキシメタクリレート15部およびメタクリル酸1.1部のモノマー混合物を重合させ「ワニスE」を製造した。ワニスE中の樹脂の酸価は7で、固形分は50%であった。

例 6.

前記例3と同様にして、スチレン35部、 α -ブチルメタクリレート14部、 α -ブチルアクリレート22部、2-ヒドロキシメタクリレート15部、メタクリル酸14部、および α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル3部のモノマー混合物

-25-

特開昭55-56165(7)

リレート15部、メタクリル酸7部および α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル3部のモノマー混合物を2時間かけて橋下する。その間反応容器の温度は105℃に保つて撹拌をつづける。その後、1時間経過して α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.5部を1時間かけて添加する。さらに2時間そのまま温度を105℃に保つて撹拌をつづけ反応を終了し、ついでキシロール40部を加えて「ワニスC」を製造した。このワニスC中の樹脂の酸価は45で、固形分は50%であった。

例 4.

加熱撹拌装置等を具備した通常のワニス製造装置において、反応容器にスワゾール15.00(丸善石油株式会社製)35部、ペントキソン35部、エポキシ樹脂E1004(シエル化学社製)100部を加え150℃まで加熱撹拌する。ついで無水トリメリット酸7部を加え撹拌しながら150℃

-24-

を重合させ「ワニスF」を製造した。ワニスF中の樹脂の酸価は91で、固形分は50%であった。

実施例1~5及び比較例1~5

上記例1~6で得たワニスを用いて下記の割合でメラミン樹脂ワニスおよび顔料と配合し、磁選ペブルミルで分散させて、各種の第一次中塗塗装用中塗塗料組成物を調製した。

中塗塗料A-1(実施例1.2、比較例2.3)

| | |
|--|------|
| 60%ポリエステル樹脂ワニスA | 133部 |
| 70%メラミン樹脂ワニス (住友化学工業株式会社製、スミマール) | 29 |
| 酸化チタン(帝國化工株式会社製、JR) | 37 |
| クロム酸亜鉛カリウム (岩塩色業工業株式会社製ジソクロメートK1000B) | 25 |
| タルク粉(日本タルク株式会社製、シムゴン粒径:10ミクロン) | 34 |
| カーボンブラック (三菱化成工業株式会社製、MA-100) | 1 |

259

-26-

中塗塗料A-2 (比較例1)

| | |
|-----------------|-----------|
| 60%ポリエステル樹脂ワニスA | 133部 |
| 70%メラミン樹脂ワニス | 29 |
| 酸化チタン | 52 |
| クロム酸亜鉛カリウム | 8 |
| タルク粉 | 15 |
| カーボンブラック | 1 |
| | <hr/> 238 |

中塗塗料B-1 (実施例3)

| | |
|---------------|-----------|
| 60%アルキド樹脂ワニスB | 133部 |
| 70%メラミン樹脂ワニス | 29 |
| 酸化チタン | 37 |
| クロム酸亜鉛カリウム | 25 |
| タルク粉 | 34 |
| カーボンブラック | 1 |
| | <hr/> 259 |

-27-

中塗塗料E-1 (比較例4)

| | |
|---------------|-----------|
| 50%アクリル樹脂ワニスE | 160部 |
| 70%メラミン樹脂ワニス | 29 |
| 酸化チタン | 37 |
| クロム酸亜鉛カリウム | 25 |
| タルク粉 | 34 |
| カーボンブラック | 1 |
| | <hr/> 286 |

中塗塗料F-1 (比較例5)

| | |
|---------------|-----------|
| 50%アクリル樹脂ワニスF | 160部 |
| 70%メラミン樹脂ワニス | 29 |
| 酸化チタン | 37 |
| クロム酸亜鉛カリウム | 25 |
| タルク粉 | 34 |
| カーボンブラック | 1 |
| | <hr/> 286 |

ボンデライト37 (日本ペーカライジング株式

-29-

中塗塗料C-1 (実施例4)

| | |
|---------------|-----------|
| 50%アクリル樹脂ワニスC | 160部 |
| 70%メラミン樹脂ワニス | 29 |
| 酸化チタン | 37 |
| クロム酸亜鉛カリウム | 25 |
| タルク粉 | 34 |
| カーボンブラック | 1 |
| | <hr/> 286 |

中塗塗料D-1 (実施例5)

| | |
|---------------|-----------|
| 50%エポキシ樹脂ワニスD | 160部 |
| 70%メラミン樹脂ワニス | 29 |
| 酸化チタン | 37 |
| クロム酸亜鉛カリウム | 25 |
| タルク粉 | 34 |
| カーボンブラック | 1 |
| | <hr/> 286 |

-28-

会社製)で処理した冷間圧延鋼板(JIS G-3310、300×90×0.8mm)にエポキシ系ポリアミノ樹脂電着プライマー(関西ペイント株式会社製、エレクトロン9000グレー)を約25ミクロンの厚さになるよう電着塗装した後約170℃30分焼付けついで上記の各種中塗塗料(比較例6を除く)、を第一次中塗塗料として通常のアミノアルキド系中塗塗料(関西ペイント株式会社製、アミラフクシーラー)を第二次中塗塗料としておよびアミノアルキド系上塗塗料(関西ペイント株式会社製、アミラフクホワイト)を下記表1に示す条件下に、通常のエアスプレーによつて塗り重ね、乾燥させて試験片とした。

-30-

表 1: 試験片の塗装条件

| 例 項 目 | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|-----------------|----------------|---------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 第一次 中塗 塗料 | 塗料名 | 塗料 A-1 | 塗料 A-1 | 塗料 B-1 | 塗料 C-1 | 塗料 D-1 | 塗料 A-2 | 塗料 A-1 | 塗料 A-1 | 塗料 E-1 | 塗料 F-1 | |
| | 乾燥膜厚 (ミクロン) | 21 | 20 | 22 | 21 | 22 | 20 | 9 | 62 | 21 | 22 | |
| | 焼付条件 | — | 140℃ 80分 | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 第二次 中塗 塗料 | 塗料名 | アミラック シーラー | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 |
| | 乾燥膜厚 (ミクロン) | 20 | 21 | 21 | 20 | 28 | 20 | 22 | 20 | 21 | 20 | 20 |
| | 焼付条件 | 140℃ 80分 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 |
| 上 塗 塗料 | 塗料名 | アミラック ホワイト | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 |
| | 乾燥膜厚 (ミクロン) | 40 | 41 | 89 | 42 | 40 | 42 | 89 | 42 | 41 | 40 | 40 |
| | 焼付条件 | 140℃ 80分 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 |

-31-

かくして得られた各塗装試験片および用いた中塗塗料につき以下の試験方法に従って耐チップング性、防食性、耐屈曲性および塗料の貯蔵性を測定した。その結果を後記表2にまとめて示す。

A) 耐チップング試験方法

- (1) 試験機器：Q-G-Rグラブローター
(Qパネル会社製品)
- (2) 吹付けられる石：直径約15～20mmの大理石
- (3) 吹付けられる石の容量：約500ml
- (4) 吹付けエア圧力：約4kg/cm²
- (5) 試験時の温度：約20℃

試験片を試験片保持台にとりつけ、約4kg/cm²の吹付けエア圧力で約500mlの大理石粒を試験片に発射する。衝撃により塗膜面に生じたキズの深さ、大きさならびに電着プライマーの塗膜の残存状態などを目視観察し、次のような基準で評

○(良)：電着プライマーの塗膜の剝離を認めず、

かつこの塗膜に衝撃によるキズがないかあるいは一部に極く僅かのキズを認める程度。

△(やや不良)：電着プライマーの塗膜が仮れ、

かつこの塗膜に衝撃によるキズがやや認められる程度。

×(不良)：被衝撃部もしくはその周辺を含めた被衝撃部の電着プライマーの塗膜が剝離。

なお、耐チップング試験の実施後、試験片をJIS Z 2371によつて規定の時間の間塩水噴霧試験を行ない、被衝撃部からの発錆の有無、腐食状態を観察した。

B) 耐湿試験

50℃100%RH、耐湿試験機に120時間放置し、結果を観察する。

C) 耐屈曲性

JIS K 5400による。

-32-

-467-

-33-

D) 貯蔵試験

50℃フランクに72時間貯蔵し、結果を観察する。

表 2 : 試験結果

| 項 目 | 例 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|----------|-------------|-------------|
| 耐チップ ピング試験 | 総層プライマー の残存状態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| | 第一次中塗塗膜 からの剝離の大 きさ(mmφ) | 1~2 | 1~2 | 1~2 | 1~2 | 1~2 | 1~2 | 2 | 2~3 | 1~2 | 1~2 | - |
| 耐チップピング試験後 の塩水噴霧試験 (120時間) | | 発錆を認 めない | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 発錆 | 全左 | 発錆を認 めない | 発錆 | 発錆を認 めない | 発錆・腐食進 行 |
| 耐 浸 透 試 験 50℃100%RH-120時間 | | 異常ない | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | フクレ 発生 | 異常 ない |
| 耐 屈 曲 性 (10mmφ) | | 異常ない | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | ワレ 発生 | 異常 ない | 全左 | 全左 |
| 貯 蔵 試 験 50℃ 72時間 | | 異常ない | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 全左 | 粘度上 昇し | 異常 ない |

-34-

上記表2に示す結果から明らかなとおり、実施例1および2の塗料は、高酸価ポリエステル樹脂系第一次中塗塗料であり、これを用いて4コート3ベーク方式または4コート4ベーク方式で塗装して得られた塗膜は比較例6の通常の中塗塗料を用いて3コート3ベーク方式で塗装して得られた塗膜と同等もしくはそれ以上の仕上り外観を有し、かつ耐チップピング性がすぐれている。実施例3、4および5の塗料はそれぞれ高酸価のアルキド樹脂系、アクリル樹脂系およびエポキシ樹脂系のもので適当量のタルク粉および防錆性顔料を含有した第一次中塗塗料で耐チップピング性がすぐれている。

比較例1の塗料は高酸価ポリエステル樹脂系を用いているがタルク粉および防錆性顔料の配合量が少ないため発錆防止能力が劣っており、比較例2は本発明の第一次中塗塗料が使用されているが

その膜厚が不足しているため衝撃力の緩和・分散能力および溶出可能なクロム酸塩の不足により発錆防止効果が不充分であり、比較例3では反対に第一次中塗塗料の膜厚が厚すぎるために結合塗膜の耐屈曲性がやや不良であることを示している。また比較例4は酸価が10より小さいアクリル樹脂を含む第一次中塗塗料であり、この塗料から得られた塗膜はクロム酸塩を溶出させる作用効果が劣り発錆防止が困難である。比較例5は酸価が50より大きいアクリル樹脂を含む第一次中塗塗料であるが、この塗料は耐屈性が劣り、かつ塗料の貯蔵安定性が不良である。

-35-

-36-

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 53 年特許願第 127799 号(特開 昭 55- 56165 号, 昭和 55 年 4 月 24 日 発行 公開特許公報 55- 562 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 1 (1)

| Int. Cl. 4 | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|------------|------|---------|
| C09D 5/08 | | 6516-4J |

手 続 補 正 書 (自記)

昭和 60 年 2 月 28 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和 53 年特許願第 127799 号

2. 発明の名称

耐タンピング防炎中絶薬剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (140) 関西ペイント株式会社
(氏 名)

4. 代理人 平 107

住 所 東京都港区新橋1丁目9番15号
日本自由貿易会館
氏 名(507) 弁理士 小 田 島 平 吉
電 話 555-2256 (ほか2名)

5. 補正命令の日付

昭和 60 年 2 月 28 日 (補正日)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の43

7. 補正の内容

別添のとおり

- (a) 明細書第 5 頁第 4～5 行に「加わす」とあるを「加えられる」と訂正する。
- (b) 同第 5 頁第 10 行に「塗膜に」とあるを「塗膜」と訂正する。
- (c) 同第 12 頁第 10 行に「被衝撃部の」とある後に「みに」を加入する。
- (d) 同第 19 頁第 1 行に「線透過性」とあるを「線透過安定性」と訂正する。

以上